Ueber

salzartige Verbindungen

des

Chromoxyds

mit

Alkalien und Erden.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 26. Juli 1893

von

M. KREPS

aus Kertsch.

OPPONENTEN:

N. Caro, dipl. techn. chem.
S. Minikes, „ „ „
W. Sachs cand. „ „

BERLIN.

Druck von H. Itzkowski, Gr. Hamburgerstr. 18-19.

Seinen geliebten

Geschwistern

A. und D. SIDORF

in steter Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0186

Einleitung.

Eine schwache Base kann oft die Rolle einer Säure übernehmen, wenn zu ihr eine stärkere Basis hinzutritt.

Dies kann man, wie ich im Verlaufe dieser Abhandlung auf Grund von Thatsachen nachzuweisen mich bemühen werde, besonders bei den Salzen des Chromoxyds wahrnehmen.

Der Umstand, dass das Chromoxyd im Gange der qualitativen Analyse bei Gegenwart von Zinkoxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Bleioxyd und anderen Oxyden Störungen hervorruft und dass die wenigen diesbezüglichen Arbeiten keine genügende Aufklärung über das Wesen der Chromite gewähren, veranlasste mich das Studium der letzteren aufzunehmen.

Experimenteller Theil.

I. Alkali Chromite.

Bekanntlich schlägt Kali oder Natron aus einer Chromoxydsalzlösung einen Niederschlag (α) nieder, der sich im Ueberschuss von Kali oder Natron löst. — Dieser Niederschlag (α) wird allgemein für Chromhydroxyd und seine Lösung, im überschüssigen Füllungsmittel für eine Auflösung von Chromoxyd in Alkali gehalten. — Lässt man aber diese Lösung längere Zeit stehen, erhitzt oder neutralisirt man dieselbe mit Säure, so scheidet sich ein grasgrüner Niederschlag (β) aus. — Den letzteren hielten die meisten Chemiker wie Löwel[1]), Fremy[2]), Lefort,[3]) C. W. Vincent[4]) für reines Chromhydroxyd. Siewert[5]) aber hat darauf hingewiesen, dass dieser Niederschlag (β) kein reines Chromhydroxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Alkali ist. — Es gelang ihm jedoch nicht, die Verbindung rein darzustellen und ihre Formel genau anzugeben. — Meine Versuche verfolgten den Zweck, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob hier in der That bestimmte Verbindungen des Chromoxyds mit Kali resp. Natron sich bilden und eventuell deren Formel festzustellen.

Als Ausgangsmaterial wurde, wie auch später, Chromalaun benutzt. — Das käufliche Salz wurde umkrystallisirt und auf seine Reinheit geprüft. Eine Analyse desselben ergab die bekannte Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\ H_2O$.

---

[1]) Pharm. Centrbl. 1845. [2]) I. p. Chemie XLV. S. 196. [3]) I. pharm [3] XV. S. 24. [4]) Phil. Mag. [4] XIII. S. 191.

[5]) Zeitschrift f. d. ges. Naturw. XVIII. S. 244.

Desgleichen habe ich mit chemisch reinem Kali und Natron gearbeitet.

A. Verbindungen, die Chromoxyd mit Kali eingeht.

a) Die ersten Versuche stellte ich in der Voraussetzung an, dass die Löslichkeit des Chromhydroxyds in Kali auf der Bildung einer salzartigen Verbindung beruhe und dass deren Zusammensetzung sich aus der Menge Chromoxyd ergeben würde, welche durch Kali gelöst werden kann. — Zu diesem Zwecke liess ich aus einer Bürette eine Chromalaunlösung, welche 6, 6 g. Cr_2O_3 im L. enthielt, zu einer Kalilösung (40 g. K_2O im L.) tropfenweise unter Umrühren (Entstehung einer bleibenden Trübung) zufliessen. Vor dem Zufliessenlassen wurde die Kalimenge bei verschiedenen Versuchen verschieden verdünnt. — Es stellt sich heraus, dass 3 bis 5 Mol. K_2O auf 1 Mol. Cr_2O_3 verbraucht wurden. Auf diese Weise konnte mithin, wahrscheinlich in Folge der Zersetzung, welche die Flüssigkeit durch Stehen und Verdünnen erleidet, kein sicheres Resultat erzielt werden. Es sei mir jedoch gestattet, die Vermutung zu äussern, dass die Auflösung von Chromhydroxyd in Kali eine lösliche Verbindung von $2\,K_2O.\,Cr_2O_3$ in Wasser ist, und zwar aus folgendem Grunde. — Bei concentrirten Lösungen wurden zur Sättigung einer Chromalaunlösung 5 Mol. K_2O verbraucht. Da nur 3 Mol. K_2O zur Zersetzung des Chromalauns nötig sind, so mussten also die anderen 2 Mol. K_2O mit dem in statu mascendi sich befindenden Chromhydroxyd eine Verbindung eingegangen sein. In den Fällen, wo weniger als 5 Mol. K_2O verbraucht wurden, waren es verdünntere Lösungen, so dass anzunehmen ist, dass in diesen Fällen sich die Verbindung $2\,K_2O.\,Cr_2O_3$ successive zu Cr_2O_3 zersetzt hat.

b) Wie bereits erwähnt, scheidet sich aus einer Auflösung des Chromoxyds in Kali schon in der Kälte ein Niederschlag (β) wieder aus, und zwar ist, wie ich beobachtet habe, die Zeit, in welcher die Ausscheidung er-

folgt, abhängig von der Temperatur, Verdünnung und Menge von Kali, so dass sie um so schneller erfolgt, je höher die Temperatur, je verdünnter die Lösung, je weniger überschüssiges Kali darin ist und je schneller man den Chromalaun zum Kali zufliessen lässt.

Da anzunehmen war, was auch spätere Versuche bestätigten, dass dieser Niederschlag (β), falls derselbe wirklich eine Verbindung mit Kali ist, beim Waschen mit Alkohol, kaltem und heissem Wasser sich zersetzen würde, so wurde versucht, die Zusammensetzung des Niederschlages folgenderweise festzustellen. — Zu jedem Versuche wurden genau bestimmte Mengen von Chromalaun und Kaliumhydroxyd angewandt, die ausgeschiedene Verbindung mittelst einer Luftpumpe vollständig vom Filtrate befreit und im letzteren das Kali bestimmt. Die Differenz zwischen der angewandten und der im Filtrate erhaltenen Menge Kali ergab diejenige Menge Kali, die im Niederschlage mit dem Chromoxyd gebunden ist.

Auf solche Weise wurde in verschiedenen Versuchen 1 Mol. K_2O auf 1,2 bis 2 Mol. Cr_2O_3 gefunden. — Die Schwankung in den erhaltenen Resultaten ist hauptsächlich durch die verschiedene Concentration der angewandten Lösungen bedingt. Gestützt nun auf diese Wahrnehmungen stellte ich folgende Versuche an:

Genau gemessene Mengen von Chromalaunlösung (6,4775 g. Cr_2O_3 im L.) und Kalilösung (31,9 g. K_2O im L.) wurden gemischt, und die erhaltene Lösung blieb in einem geschlossenen Kölbchen (a) so lange stehen, bis sämmtliches Chromoxyd sich ausgeschieden hatte. Der Niederschlag wurde darauf durch ein trocknes Filtrum in einen Kolben (b) abfiltrirt, mit dem Filter sorgfältig auf ein Uhrglas gebracht und der Trichter mit Wasser in den Kolben (b) hinein gut abgespült. Das Uhrglas mit dem Niederschlage wurde unter dem Exsiccator, dann im Luftbade bei ungefähr 60°C. getrocknet, bis der grasgrüne, schleimige Niederschlag schwarz, harzig, brüchig geworden

war. Auch das Kölbchen (b) wurde getrocknet, da Spuren vom Niederschlage noch darin geblieben waren. Alsdann wurde der harzige Niederschlag, das Kölbchen (a) bei einem Versuch (I) mit absolutem Alkohol, bei einem anderen (II) mit kaltem oder (III) heissem Wasser ausgewaschen, bis Phenolphtalëin keine alkalische Reaction mehr zeigte, und das Waschwasser in den Kolben (b) gebracht. Zuletzt wurde im Filtrate das überschüssige Kali mit Schwefelsäure (von 14,2814 g. SO_3 im L.) titrirt und daraus das Verhältnis von K_2O zu Cr_2O_3 im Niederschlage bestimmt.

Vers.	Chromlösung, Kali; Angewandt		Schwefelsäure, Kali; Zum Zurücktitriren		Das ergiebt K_2O : Cr_2O_3
I	16 cm	10 cm	4,45 cm	0,75 cm	1,18 Mol. : 1 Mol.
II	16 „	10 „	4,83 „	0,50 „	1 „ : 1,04 „
III	16 „	10 „	5,60 „	0,60 „	1 „ : 1,2 „

Mehrmals wiederholte Versuche ergaben, wenn der getrocknete Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde, stets das Verhältnis $1\,K_2O : 1\,Cr_2O_3$, während in den anderen Fällen die Resultate einwenig variirten. — Die so erhaltene Verbindung $K_2O.\,Cr_2O_3$ ist harzig, löst sich in Säuren auf, zersetzt sich an der Luft, wohl in Folge des Kohlensäuregehaltes derselben, allmählig.

c) Als ich später beobachtet habe, dass die Bildung der Erdalkalichromite von den Mengenverhältnissen der angewandten Metallsalze abhängig ist, stellte ich analoge Versuche bei den Alkalichromiten an. — Dieselbe Menge Chromlösung wurde bei verschiedenen Versuchen mit immer grösseren Mengen Kali versetzt und die Ausscheidung der Verbindung durch Erhitzen bewirkt, da dieselbe, wie erwähnt, in der Kälte bei steigendem Kaligehalt nur äusserst langsam erfolgt

Eine Chromoxydlösung (von 6,5864 g. Cr_2O_3 im L.) in Kali (von 21,653 g. K_2O im L.) wurde in einem 150 ccm-Kolben erhitzt, nachdem sich der Niederschlag ausgeschieden, abgekühlt und bis zur Marke verdünnt. Der Niederschlag wurde alsdann durch ein trockenes Filter

abfiltrirt, vom Filtrate 50 ccm. entnommen und mit Schwefelsäure (von 30,27 g. H_2SO_4 im Liter) titrirt.

Ich habe viele derartige Versuche angestellt; nur die folgenden mögen angeführt werden:

Vers.	Chromlösung, Kali; Angewandt	Schwefelsäure, Kali; Zum Zurücktitriren	Das ergiebt $K_2O : Cr_2O_3$
I	50,00 cm. 45,97 cm.	8,75 cm. 2,02 cm.	1 Mol.: 3 Mol.
II	43,30 „ 49,84 „	12,26 „ 1,27 „	1 „ : 2,4 „
III	21,59 „ 49,67 „	18,74 „ 2,01 „	1 „ : 1,4 „
IV	15,20 „ 50,00 „	10,31 „ 1,00 „	1,05 „ : 1 „
V	15,20 „ 100,00 „	22,33 „ 0,50 „	1,08 „ : 1 „

Aus diesen Versuchen folgt, dass mit dem steigenden Ueberschuss von Kali das Verhältnis von K_2O zu Cr_2O_3 in der ausgeschiedenen Verbindung steigt, bis endlich eine Verbindung von 1 Mol. Cr_2O_3 mit 1 Mol. K_2O resultirt.

d) Ich habe mich jedoch auf diese Titrirversuche allein nicht beschränkt, sondern stellte eine Versuchsreihe mit noch grösserem Ueberschuss von Kali, als vorher an, und suchte die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Verbindung auf gewichtsanalytischem Wege festzustellen.

In einem Kolben wurde nacheinander eine immer grössere Menge von chemisch reinem Kali aufgelöst und dazu immer 100 ccm. Chromalaunlösung, entsprechend 0,65 gr. Cr_2O_3 unter Umschütteln zugesetzt. Die Lösung wurde verdünnt, weil sonst die ausgeschiedene Verbindung sich schlecht absetzt, anfangs schwach, dann stark erhitzt, bis der Niederschlag sich auszuscheiden anfing, und zuletzt wiederum mit einer kleinen Flamme so lange erhitzt, bis die Lösung nicht mehr grün gefärbt war. Wird das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so oxydirt sich eine Spur Cr_2O_3 zu CrO_3, so dass die Lösung ganz schwach gelb gefärbt ist. Die Flüssigkeit wurde alsdann abgehebert und der grasgrüne klumpige Niederschlag durch ein Faltenfilter oder wenn die Lösung sehr concentrirt war, durch ein leinenes Tuch schnell abfiltrirt, endlich abgepresst*) und analysirt.

*) Das Auspressen, bei dem ein grosser Theil des Niederschlages

Das erhaltene Präparat löste sich leicht in Säuren fast ohne Kohlensäure zu entwickeln und gab keine Reaction auf Schwefelsäure. Auf diese Weise also bekommt man eine reine Verbindung, welche nur Kalium, Chrom und Wasser enthält. Dieselbe ist dunkelgrün, zersetzt sich an der Luft und durch Waschen mit Wasser. Diese Versuche ergaben folgende Resultate:

Vers.	Chromlösung, Kali Angewandt		Erhalten Cr_2O_3 und KCl		oder Cr_2O_3 : K_2O
I	100 cm.	35 gr.	0,1612 gr.	0,1520 gr.	1,04 Mol.: 1,0 Mol.
II	100 „	55 „	0,1450 „	0,1505 „	1,00 „ : 1,06 „
III	100 „	70 „	0,1278 „	0,1378 „	1,00 „ : 1,10 „

Aus diesen Versuchen folgt, dass man die Verbindung $K_2O.Cr_2O_3$ erhält, wenn man der Zersetzung der Verbindung, die sich aus einer Chromoxydlösung in Kali ausscheidet, in der Lösung selbst durch überschüssiges Kali entgegenwirkt.

B. Verbindungen, die Chromoxyd mit Natron eingeht.

Das Verhalten des Chromhydroxyds zu Natron entspricht in jeder Beziehung dem gegen Kali. Die erhaltene Verbindung von Natron mit Chromoxyd wurde auch ebenso wie das $K_2O.Cr_2O_3$ dargestellt und analysirt. Darum mögen hier nur einige entscheidende Analysen und die Eigenschaften angeführt werden, durch welche die Natriumverbindung sich von der Kaliumverbindung unterscheidet.

a) Um die Verbindung nach der oben Seite 8 bis 9c angegebenen Methode herzustellen, und zu analysiren, habe ich eine Chromalaunlösung von 6,78 gr. Cr_2O_3 im L., eine Natronlösung von 14,70 gr. Na_2O im L. und eine Schwefelsäure von 26,2764 gr. H_2SO_4 im L. angewandt.

Der getrocknete Niederschlag wurde bei Versuch I

verloren geht, muss sehr sorgfältig geschehen. Um den letzteren vollständig von den ihm anhaftenden fremden Salzen zu befreien, wurde derselbe zuletzt zwischen aschefreiem Filtrirpapier mit dem Hammer geklopft.

mit absolutem Alkohol, bei II mit kaltem, bei III mit heissem Wasser gewaschen.

Vers.	Chromlösung, Natron; Angewandt	Schwefelsäure, Natron; Zum Zurücktitriren		Dies ergiebt $Na_2O : Cr_2O_3$
I	15,00 ccm.	15,00 ccm.	3,76 ccm. 0,80 ccm.	1,10 Mol. : 1 Mol.
II	15,01 „	14,98 „	3,42 „ 0,70 „	1,06 „ : 1 „
III	15,00 „	15,00 „	3,81 „ 0,45 „	1,00 „ : 1 „

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die Verbindung die Zusammensetzung $Na_2O.Cr_2O_3$ besitzt und dass sie etwas beständiger, als die unter denselben Bedingungen erhaltene Verbindung $K_2O.Cr_2O_3$ ist.

b) Um die Verbindung $Na_2O.Cr_2O_3$ nach der oben S. 10d angegebenen Methode darzustellen, wurden die Versuche mit folgenden Mengen angestellt.

Vers.	Chromlösung, Natron; Angewandt	Erhalten aus der Analyse Cr_2O_3 und NaCl		oder Cr_2O_3 : Na_2O
I	100 ccm. 50 gr.	0,2000 gr.	0,1020 gr.	1,50 Mol. : 1,00 Mol.
II	100 „ 70 „	0,2616 „	0,1678 „	1,18 „ : 1,00 „
III	100 „ 90 „	0,1470 „	0,1133 „	1,00 „ : 1,00 „
IV	100 „ 155 „	0,1264 „	0,1041 „	1,00 „ : 1,07 „

Also ist auch hier, wie bei der Kaliumverbindung ein grosser Ueberschuss von Natron erforderlich, um die Verbindung $Na_2O.Cr_2O_3$ zu erhalten. Die Verbindung $Na_2O.Cr_2O_3$ ist schmutzig grün, setzt sich, da sie nicht klumpig ist, nicht so gut wie das $K_2O.Cr_2O_3$ ab, im übrigen verhält sie sich ganz analog dem $K_2O.Cr_2O_3$. —

Die Resultate der bisherigen Versuche möchte ich, wie folgt, zusammenfassen:

1) Setzt man Kali oder Natron zu einer Chromoxydlösung zu, so kann der gefällte Niederschlag, je nach der Verdünnung, entweder reines Chromhydroxyd oder eine Verbindung desselben mit 1 bis 2 Mol. Alkali sein.

2) Die Lösung von Chromoxyd in Alkali ist aufzufassen als die Lösung einer Verbindung $2\,K_2O$ (resp. Na_2O). Cr_2O_3 in Wasser.

3) Die aus einer Lösung von Chromoxyd in Kali resp.

Natron ausgeschiedene Verbindung hat die Zusammensetzung $K_2O.Cr_2O_3$ resp. $Na_2O.Cr_2O_3$.

4) Diese Verbindungen zersetzen sich nicht nur, wenn man dieselben auswascht, sondern schon in der Lösung selbst, und zwar desto mehr, je verdünnter die Lösung, je höher die Temperatur, je weniger überschüssiges Alkali vorhanden ist. — Jedoch kann die theilweise in der Lösung zersetzte grasgrüne schleimige Verbindung bei ihrem Compactwerden wieder die verlorene Menge Kali resp. Natron aufnehmen. — Alsdann wird dieselbe schwarz, harzig, zersetzt sich nicht mehr beim Auswaschen mit Alkohol, Wasser, jedoch an der Luft, wohl in Folge des Kohlensäuregehaltes derselben.

C. Versuche über die Bildung von Alkali-Chromiten auf trocknem Wege.

N. Gerber[6]) hat eine ganze Reihe von Chromiten, so BaO-, CaO-, MgO-, FeO-, ZnO-, CaO- Cr_2O_3 durch Glühen von Kaliumbichromat mit wasserfreien Metallchloriden dargestellt. Ob er auch entsprechende Verbindungen $Na_2O.Cr_2O_3$ und $K_2O.Cr_2O_3$ darzustellen versucht hat, finden wir bei ihm nicht. Andererseits sind dem $Na_2O.Cr_2O_3$ ganz analoge Verbindungen, nämlich $Na_2O.Al_2O_3$ von A. B. Prescot[7]) und $Na_2O.Cr_2S_3$ von M. Gröger[8]) auf trockenem Wege dargestellt worden.

Angeregt durch die Analogie der $Na_2O.Al_2O_3$ und $Na_2O.Cr_2S_3$ mit dem von mir auf nassem Wege erhaltenen Alkali Chromiten, versuchte ich die Verbindungen $Na_2O.Cr_2O_3$ und $K_2O.Cr_2O_3$ auf trockenem Wege darzustellen.

1) Versuche über die Bildung von Alkali-Chromiten auf trocknem Wege.

Genau gewogene Mengen von Chromoxyd und überschüssigem Natriumbicarbonat (auf 1 Mol. Cr_2O_3 ungefähr 8 Mol $NaHCO_3$) wurden in einem hohen Platintiegel mit

[6]) Bull. soc Chim. [2] 27. [7]) Amer. chem. soc. II., 27.
[8]) Monatsch. f. Chemie 1881, 2, 260.

einem Platindraht möglichst gemischt, die Mischung im Wasserstoffstrome anfangs 15 Minuten schwach erhitzt, damit sich das $NaHCO_3$ in Na_2CO_3 verwandelt; dann wurde die Flamme allmählig grösser gemacht und zuletzt stark geglüht, so dass der Inhalt des Tiegels zum Schmelzen kam. Endlich wird der Tiegel im Wasserstoffstrome abgekühlt und wieder gewogen. Es stellte sich dann eine Differenz heraus, die nur, abgesehen von dem Verluste, den das Natriumbicarbonat durch Uebergang in Natriumcarbonat erleidet, von der Kohlensäure herrühren kann, welche durch die Einwirkung des Chromoxyd auf das Natriumcarbonat ausgetrieben wurde.

I	II	III	IV	V
		Angewandt:		
		α) $NaHCO_3$:		
2,5527 gr.;	2,2531 gr.;	1,9900 gr.;	3,1625 gr.;	2,0527 gr.;
		β) Cr_2O_3:		
0,2317 „	0,2147 „	0,2006 „	0,1945 „	0,2234 „
		Entwichen		
		CO_2:		
0,0833 „	0,0683 „	0,0670 „	0,0567 „	0,0648 „

Das erzielt ein Molekular-Verhältniss von Na_2O zu Cr_2O_3 bei: I) 1,2 : 1 II) 1 : 1 III) 1,05 : 1 IV) 1,03 : 1 V) 1 : 1.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die Verbindung die Formel $Na_2O.Cr_2O_3$ hat. — Bei den Versuchen, welche etwas zu viel Chromoxyd ergaben, wurde immer, entweder eine Oxydation des Cr_2O_3 zu CrO_3, oder ein Spritzen am Deckel wahrgenommen.

Um die im Versuche V erhaltene Verbindung $Na_2O.Cr_2O_3$ rein darzustellen, wurde das überschüssige Natriumcarbonat mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und das Na_2CO_3 als NaCl auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, um daraus auf die Zu-

sammensetzung des Rückstandes schliessen zu können. Es wurde 1,3951 gr. NaCl erhalten. Zieht man nun von der angewandten Menge Na_2CO_3 die dem 1,3951 gr. NaCl entsprechende ab, so ergiebt sich daraus, dass im Rückstande*) auf 0,2234 gr. Cr_2O_3 — 0,0182 gr. Na_2O kommt oder auf 1 Mol. Na_2O 5 Mol. Cr_2O_3. — Daraus ist ersichtlich, dass die durch Schmelzen von Cr_2O_3 mit Na_2CO_3 erhaltene Verbindung $Na_2O.Cr_2O_3$ sich schon durch kaltes Wasser zersetzt und man sie deshalb auf solche Weise rein nicht darstellen kann. —

2) Versuche über die Einwirkung von Chromoxyd auf Kaliumcarbonat.

Gut entwässertes Kaliumcarbonat und Chromoxyd wurden im Platintiegel abgewogen; das Gewicht wurde alsdann im Wasserstoffstrome anfangs unter einem Bunsenbrenner allmählig erhitzt und dann auf dem Gebläse zum Schmelzen gebracht; im übrigen wurden die Versuche in derselben Weise, wie bei der Natriumverbindung erwähnt, ausgeführt.

Vers.	Angew. K_2CO_3	u. Cr_2O_3;	Gewichtsverl.	Das erg. K_2O zu Cr_2O_3
I	„ 1,5772 gr.	0,1512 gr.	0,0503 gr.	1,15 : 1
II	„ 1,5296 „	0,1808 „	0,0560 „	1,07 : 1

Aus diesen und ähnlichen Versuchen folgt, dass auch hier eine Verbindung von der Formel $K_2O.Cr_2O_3$ sich bildet. Es hat vielleicht darum keine so genaue Resultate wie beim $Na_2O.Cr_2O_3$ erzielt werden können, weil in Folge dor Schwerschmelzbarkeit des Kaliumcarbonats höhere Temperaturen angewandt werden müssen, bei denen das Kaliumcarbonat etwas flüchtig ist.

Es ist somit der Beweis geliefert, dass sich auf trocknem Wege dieselben Verbindungen — Alkalichromite

*) Der Rückstand von der durch Wasser zersetzten Verbindung, der als $Cr_2O_2(OH)_2$ mit etwas Na_2O beigemengt zu betrachten ist, löst sich bei andauerndem Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure nur wenig.

— wie auf nassem Wege bilden; es ist mir jedoch nicht gelungen, dieselben zu isoliren, da sie durch Auswaschen mit Wasser zersetzt werden.

II. Verbindungen des Chromoxyds mit Baryt.

N. Gerber[6]) hat eine Verbindung von Chromoxyd mit Baryumoxyd auf trocknem Wege dargestellt; sonst finden sich in der Literatur keine diesbezüglichen Angaben. Ich versuchte in Folge dessen die Darstellung des Bariumchromits auf nassem Wege.

A. Es lag auf der Hand, zunächst die Einwirkung des Barytwassers auf Chromoxydlösungen (Chromalaun) zu studiren.

Eine Lösung von Chromalaun giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst. Diese letzte Thatsache, sowie das sonstige Verhalten des aus Lösungen gefällten Chromoxyds liessen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass der durch Bariumhydroxyd entstandene Niederschlag eine Verbindung von Chromoxyd mit Baryt sei.

Um dies festzustellen, liess ich aus einer Bürette eine Lösung von Chromalaun, deren Gehalt vorher durch Bestimmung des Chroms ermittelt war (1000 ccm. = 6,4853 gr. Cr_2O_3), zu einer Barytlösung von gleichfalls bekanntem Gehalt (1000 ccm. = 31,5610 gr. BaO), welche durch Phenolphtalein gerötet war, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit fliessen. — Bestand nun der Niederschlag aus reinem Chromhydroxyd, so mussten auf 1 Mol. Cr_2O_3 3 Mol. $Ba(OH)_2$ verbraucht werden, wäre Baryt mit in den Niederschlag gegangen, so musste der Verbrauch an Baryumhydroxyd ein grösserer sein.

Auf Barytwasser verbraucht	Chromlös.; das ergiebt BaO zu Cr_2O_3	
I 4,42 ccm.	7,17 ccm.	3 Mol. : 1
II 23,35 „	37,91 „	3 „ : 1

Aus diesen Versuchen folgt, dass bei Zusatz von Chromalaunlösung zu überschüssigen Barytwasser Chromhydroxyd niederfällt.

B. Ich untersuchte demnächst die Niederschläge, welche in einem Gemische der Lösungen von Chromoxydsalz und Chlorbarium durch Ammoniak erzeugt werden

Um die lästige Beimengung von Bariumsulfat zu vermeiden, wurde die Lösung des Chromalauns zunächst mit einem Ueberschuss (5 Mol.) von Chlorbarym versetzt. Die Lösung war mit Salzsäure etwas sauer gemacht, um die Bildung basischer Salze zu verhindern, und die Fällung erfolgte in der Kälte, da bekanntlich aus der durch Erhitzen grün gewordenen Lösung von Chromalaun die Schwefelsäure durch Chlorbaryum nicht vollständig gefällt wird. Sobald sich der Niederschlag gut abgesetzt hatte, wurde die darüberstehende Flüssigkeit abfiltrirt. In der so dargestellten Chromalaunlösung (α) wurde das Verhältniss von Chromoxyd zu Baryumoxyd bestimmt. Die Analyse ergab 6,90 gr. Cr_2O_3 und 5,68 gr. BaO oder 1,2 Mol. Cr_2O_3 zu 1 Mol. BaO im Liter.

Ausserdem benutzte ich eine gewöhnliche Chromalaunlösung (β) von 6,60 gr. Cr_2O_3 im L. und eine Chlorbaryumlösung von 250 gr. $BaCl_2 + 2\ H_2O$ resp. 156,762 gr. BaO im L. — Einige vorläufige Versuche hatten ergeben, dass die durch Ammoniak in einem Gemische von Chromoxydsalz und Chlorbaryum erzeugten Niederschläge verschiedenartig waren, je nach den Versuchsbedingungen. Um zunächst den Einfluss der Mengenverhältnisse festzustellen, wurden Chromlösung und Chlorbaryum in wechselnden Molekularverhältnissen gemischt und die Mischung mit Ammoniak versetzt.

Aus verschiedenen Versuchen hat sich ergeben:

1) Ist Chromlösung im Ueberschuss (mehr als 1 Mol. Cr_2O_3 : 1 Mol. BaO), so erhält man durch Ammoniak einen hellgrünen Niederschlag und eine lösliche Verbindung.

2) Ammoniak schlägt aus einem Gemische der Lösungeu von 1 Mol. Chromalaun und einem oder mehr Mol. Chlorbaryum einen hellgrünen Niederschlag nieder, welcher Baryumoxyd und Chromoxyd in unbestimmten Verhältnissen enthält. — Derselbe konnte nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Wiederholte Präparate ergaben bei der Analyse ein wechselndes Verhältnis von Chromoxyd und Baryumoxyd.

3) Auf Kosten dieses Niederschlages bildet sich eine rotviolette, lösliche Verbindung. — Die Bildung derselben ist von der Menge des Ammoniaks und Chlorbaryums, von der Temperatur und Concentration der Flüssigkeiten abhängig und zwar geht die Bildung derselben desto schneller vor sich, je mehr Chlorbaryum resp. Baryumoxyd im Verhältniss zu Chromoxyd, je mehr Ammoniak, je concentrirter die Lösung und je niedriger die Temperatur ist.

4) Aus dieser löslichen, rotvioletten Verbindung scheidet sich mit der Zeit ein hellgraugrüner Niederschlag aus. Die Zeit der Ausscheidung dieser Verbindung ist von der Temperatur, Verdünnung und Ammoniak-Menge abhängig, und zwar geht dieselbe desto schneller vor sich, je höher die Temperatur, je verdünnter die Lösung und je weniger Ammoniak noch im Ueberschuss ist. — —

Nachdem so die Bedingungen für die Bildung der eben erwähnten rotvioletten, löslichen Verbindung und die Ausscheidung eines hellgraugrünen Niederschlages aus derselben festgestellt waren, stellte ich den Niederschlag, um seine Zusammensetzung ermitteln zu können, folgendermassen dar.

145 ccm. (1 Mol. Cr_2O_3) von der Chromlösung (α) wurden mit einer kalten*) concentrirten Lösung von 79 gr. (50 Mol. BaO) $BaCl_2 + 2\ H_2O$ zusammengemischt. Zu dieser Lösung wurde unter fortwährenden Umrühren so viel Ammoniak zugesetzt, bis sich der ganze Niederschlag mit

*) Die Lösung muss kalt sein, damit sich die grüne Modification des Chromalauns nicht bildet.

rotvioletter Farbe aufgelöst hatte. — Alsdann wurde die Lösung erhitzt, der daraus ausgeschiedene hellgraugrüne Niederschlag abfiltrirt, gut ausgepresst und ohne ihn zu trocknen oder zu wägen, in Salpetersäure gelöst. — In der Lösung, welche kein Ammoniak enthielt, wurden Chromoxyd und Baryt bestimmt.

Es wurden gefunden: $BaSO_4$: 0,2200 gr. und Cr_2O_3 : 0,0800 gr. Das ergiebt 1 Mol. Cr_2O_3 : 1,8 Mol. BaO.

Da die Lösung etwas Chlor enthielt und unter den angewandten Bedingungen sich möglicherweise ein basisches Chlorbaryum gebildet haben konnte, so versuchte ich dieses Präparat anstatt mit Chlorbaryum mit Baryumnitrat darzustellen. Aber bald zeigte sich der Uebelstand, dass sich die ausgeschiedene Verbindung in Ammoniak wenig löste, weil das Baryumnitrat, um es aufzulösen, zu sehr verdünnt werden musste. Daher musste nochmals zur Darstellung der löslichen Verbindung bei 1 Mol. Chromoxyd und 50 Mol. Chlorbaryum mit Ammoniak, wie beim ersten Präparate geschritten werden, nur mit dem Unterschiede, dass die stark concentrirte, rotviolette Lösung in einer ungefähr 5 Liter fassenden Schale soweit wie möglich mit kochendem Wasser verdünnt wurde. Hierbei hat sich sofort der hellgraugrüne Niederschlag ausgeschieden. Alsdann wurde das klare ungefärbte Filtrat schnell abgehebert und der Niederschlag schnell und sorgfältig ausgepresst, um die Aufnahme von Kohlensäure zu vermeiden. — Ein Theil desselben wurde in Salpetersäure gelöst. Die Lösung, die einwenig Kalium und Chlor enthielt, wurde von den wenigen Papierfasern in einen 150 ccm-Kolben abfiltrirt. — In 50 ccm des bis zur Marke verdünnten Filtrats wurde das Chlor, in anderen 50 ccm das Baryum, Chrom und Kalium bestimmt.

Die Analyse ergab: $BaSO_4$: 0,2194 gr.; Cr_2O_3 : 0,1286 gr., K_2SO_4 : 0,0133 gr., Ag Cl : 0,0503 gr.

Nimmt man nun an, dass das Chlor an Kalium und Baryum gebunden war, und zieht darum von der gefundenen

Menge Chlorsilber die dem Kaliumsulfat entsprechende Menge desselben und von dem gefundenen Baryumoxyd die dem Rest von Chlorsilber entsprechende Menge desselben ab, so ergiebt sich ein Verhältnis von 1 Mol. BaO : 1,04 Mol. Cr_2O_3.

Um jedoch zu sehen, ob sich diese Verbindung BaO. Cr_2O_3 durch Auswaschen mit Wasser zersetzt, wurde noch einmal das Präparat aus dem Gemisch der Lösungen von 1 Mol. Chromalaun und 50 Mol. Chlorbaryum, wie oben, dargestellt und in 3 Theile geteilt. — Im ersten Theile (I) bestimmte ich direct das Verhältniss von Cr_2O_3 zu BaO. — Ein zweiter Theil (II) wurde mit kaltem Wasser gewaschen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr auf Chlor reagirte. — Ein dritter Theil (III) wurde nun mit heissem Wasser gewaschen.

Vers.	$BaSO_4$, Cr_2O_3;	K_2SO_4, AgCl;	Das erg. BaO : Cr_2O_3
I	0,2050 gr 0,1216 gr	0,0066 gr 0,0427 gr	1 Mol. : 1,06
II	0,2174 „ 0,1810 „		1 „ : 1,3
III	0,1170 „ 0,1360 „		1 „ : 1,6

Daraus folgt, dass sich die Verbindung BaO. Cr_2O_3 mehr durch Waschen mit heissem als kaltem Wasser zersetzt.

Ein Präparat mit 75 Mol. BaO zu 1 Mol. Cr_2O_3 ergab wieder ein Verhältniss 1 BaO : 1 Cr_2O_3. — Aus diesen Versuchen folgt, dass sich aus der rotvioletten Lösung eine Verbindung BaO. Cr_2O_3, der etwas Kaliumchlorid und Baryumchlorid beigemengt ist, ausscheidet. — Der sehr grosse Ueberschuss von Baryumhydroxyd bietet die Garantie, dass sich bei der Zersetzung der löslichen Verbindung kein Chromoxyd als solches ausscheiden kann. — Die erhaltene Verbindung löst sich leicht in Säuren auf, zieht an der Luft Kohlensäure an und zersetzt sich beim Auswaschen mit Wasser.

Ob nun die rotviolette Lösung eine Doppelverbindung von Chromoxyd, Baryumoxyd mit Ammoniak enthält oder

als eine Auflösung von BaO. Cr_2O_3 in Ammoniak aufzufassen ist, das mag dahingestellt sein.

C. Verbindungen, die sich aus einem Gemisch von Chromlösung und Chlorbaryum durch Kali bilden.

Diese Versuche wurden in derselben Weise, wie die mit Ammoniak und mit denselben Lösungen von Chromalaun und Chlorbaryum ausgeführt. — Um die Natur der Niederschläge zu studiren, wurden zunächst Chromlösung und Chlorbaryum in wechselnden Molekular-Verhältnissen gemischt und die Mischung mit Kali versetzt. — Bei vielen Versuchen wurde folgendes wahrgenommen:

1) Das Baryumoxyd hat eine grosse Neigung sich mit dem Chromoxyd bei Gegenwart von Kali zu vereinigen, so dass sich eine blaugrüne Verbindung BaO. Cr_2O_3 schon bei 1 Mol. Chlorbaryum: 1 Mol. Chromalaun bildet. Dies bestätigt die Thatsache, dass im Filtrate bei 1 Chromalaun: 1 Chlorbaryum kein Baryum zu finden ist.

2) Die blaugrüne Verbindung wird von 8 BaO: 1 Cr_2O_3 an immer heller und bei 32 Baryumoxyd: 1 Chromoxyd weisslich grün gefärbt, was darauf hinweist, dass sie Baryumoxyd aufnimmt.

3) Ist in der Lösung ein grosser Ueberschuss von Baryumoxyd z. B. 64 und 128 Mol. Baryumoxyd zu 1 Mol. Chromoxyd, so löst sich allmählig ein Theil des gefallten Niederschlages im Kali mit chromgrüner Farbe auf.

4) Ist Chromoxyd im Ueberschuss z. B. 2,4 oder 16 Cr_2O_3 zu 1 BaO, so löst sich ein Theil des Niederschlages BaO. Cr_2O_3 mit schmutzig grüner Farbe auf.

5) Ist jedoch Chromoxyd im Ueberschuss und Baryumsulfat genügend beigemengt, so löst sich auffallender Weise das überschüssige Chromoxyd, wie bei 2 und 4 Mol. Cr_2O_3 zu 1 Mol. BaO. gar nicht oder wie 16 Cr_2O_3 zu 1 BaO nur sehr wenig in Kali auf. — Wahrscheinlich umgiebt das fein vertheilte Baryumsulfat mechanisch das Chromoxyd so, dass das Kali auf das letztere gar nicht einwirken kann. —

Durch den erwähnten Versuch von 1 Mol. Chromalaun zu 1 Mol. Chlorbaryum mit Kali, bei welchem kein Baryum und Chrom im Filtrate vorhanden waren, ist schon eigentlich nachgewiesen, dass die Formel der blaugrünen Verbindung $BaO. Cr_2O_3$ sein muss. — Um dies jedoch zu bestätigen, musste ein Präparat im Verhältniss von 1 Mol. Chlorbaryum zu 1 Mol. Chromoxyd dargestellt und analysirt werden; und zwar wurde in einer ungefähr einen Liter fassenden Schale 72,5 ccm. Chromalaunlösung (α), entsprechend 0,5 gr. Cr_2O_3 mit 3,2 ccm. Chlorbaryumlösung,, entsprechend 0,5020 gr.; BaO. zusammengemischt, stark mit Wasser verdünnt und Kali zugesetzt. Dabei setzte sich sofort ein Niederschlag ab; die darüber befindliche Flüssigkeit wurde abgehebert, der Niederschlag abfiltrirt und gut abgepresst. Dieser war frei von Chlor und löste sich, ohne aufzubrausen, in Salpetersäure auf. Die Analyse ergab: $BaSO_4$: 0,2446 gr.; Cr_2O_3 : 0,1520 gr. oder 1,05 Mol. BaO : 1 Mol. Cr_2O_3. — Also auch diese Analyse bestätigt, dass 1 Mol. Baryumchlorid und 1 Mol. Chromalaun mit Kali versetzt eine blaugrüne Verbindung $BaO. Cr_2O_3$ bilden.

Der Umstand, dass die Niederschläge, welche bei Anwendung von 1 Mol. Cr_2O_3 zu 1 bis 4 Mol. $BaCl_2$ einschliesslich erhalten worden sind, dieselbe blaugrüne Färbung zeigten und dass alsdann im Filtrate Baryum nachweisbar war, liess auf die gleiche Zusammensetzung dieser Niederschläge schliessen. — Da nun aber die Niederschläge, welche bei Anwendung von 1 Mol. Cr_2O_3 und 8 bis 64 Mol. BaO erhalten wurden, ein verändertes, und zwar hellgrünes Aussehen zeigten, so lag die Annahme nahe, dass hier eine andere Verbindungsreihe, wie bei 1 Mol. Cr_2O_3 zu 1 Mol. $BaCl_2$ sich bilde.

Aus diesem Grunde wurden die zwei folgende Präparate dargestellt: 1) Präparat, dargestellt aus einem Gemisch der Lösungen von 12 Mol. Chlorbaryum und 1 Mol. Chromalaum. Es wurde 72,5 ccm. Chromlösung (α) mit 38,4 ccm. Chlorbaryumlösung gemischt; die Lösung

wurde stark verdünnt und der durch Kali gefällte Niederschlag mit ausgekochtem, kaltem Wasser im verschlossenen Gefässe so oft decantirt, bis kein Chlor nachzuweisen war, Obwohl das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirte, zeigt es doch eine Reaction auf Baryum, woraus hervorgeht, dass die Verbindung sich durch Auswaschen mit kaltem Wasser zersetzt. — Das Präparat wurde jedoch in Salzsäure gelöst und analysirt. — Die Analyse ergab: $BaSO_4$: 0,4552 gr. Cr_2O_3 : 0,1856 gr. oder 1,6 Mol. BaO zu 1 Mol. Cr_2O_3.

Diese Analyse macht es wahrscheinlich, dass sich ursprünglich eine Verbindung mit einem grösseren Gehalte an Baryumoxyd (etwa 2 BaO: 1 Cr_2O_3) gebildet hatte, welche sich durch Auswaschen mit Wasser theilweise zersetzt hat. —

2) Prapärat, dargestellt aus einem Gemisch der Lösungen von 32 Mol. Baryumchlorid und 1 Mol. Chromoxyd – Es wurden 72,5 ccm. Chromlösung (α) mit 94,8 ccm. Chlorbaryumlösung in einer grossen Schale so weit wie möglich verdünnt und unter Umrühren mit Kali versetzt. Alsbald entstand ein Niederschlag, der sich so gut absetzte, dass man fast das ganze Filtrat abhebern konnte. Dieser Niederschlag, welcher compact ist und daher überschüssiges Salz enthalten kann, wurde gut abgepresst und nach mehrmaligem Befeuchten mit kaltem Wasser noch einmal abgepresst, in Salpetersäure gelöst und analysirt. — Die Analyse ergab: $BaSO_4$: 0,4143 gr.; Cr_2O_3: 0,1155 oder 2,34 Mol. BaO zu 1 Mol. Cr_2O_3.

Der Niederschlag enthielt ausserdem etwas Chlor, dessen Menge gleichfalls bestimmt wurde; es wurden 0,0394 gr. AgCl erhalten. — Zieht man die dem Chlorgehalt entsprechende Menge Baryumoxyd von der gefundenen ab, so ergiebt sich ein Verhältniss von 1 Mol. Cr_2O_3 : 2,16 Mol. BaO. — Es scheint daher, wenn Baryumchlorid in grossem Ueberschuss vorhanden ist, sich eine Verbindung 2 BaO. Cr_2O_3 zu bilden, die auch bei Anwendung noch grösserer Mengen von Baryumchlorid kein Baryum mehr aufnimmt. —

Das Ergebniss der über das Verhalten von Chromoxyd

zu Baryumoxyd angestellten Versuche lässt sich folgendermassen zusammenfassen. — Das Chromoxyd geht nur dann mit Baryumhydroxyd eine Verbindung ein, wenn das letztere in stasu nascendi sich befindet. Darum auch erhielten wir bei den Versuchen mit Chromalaun und Chlorbaryum durch Ammoniak oder Kali lösliche und unlösliche Verbindungen, während beim directen Einwirkenlassen von Chromalaun auf Barytwasser, reines Chromhydroxyd niederfiel. — Ferner scheidet sich aus der rotvioletten Lösung, die man durch ein Gemisch der Lösungen von Chromalaun und Chlorbaryum mit Ammoniak erhält, eine Verbindung BaO. Cr_2O_3 aus. Dieselbe bildet sich wahrscheinlich durch Umsetzung einer löslichen Chromammonium-Verbindung durch Baryumhydroxyd. — Eine Verbindung BaO. Cr_2O_3 schlägt auch Kali aus einer Lösung von 1 Mol. Chromlösung zu 1 Baryumchlorid nieder; dieselbe geht jedoch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Baryumhydroxyd in 2 BaO. Cr_2O_3 über. —

III. Verbindungen des Chromoxyd mit Calciumoxyd.

Ueber die Verbindungen des Chromoxyds mit Kalk ist schon von N. Gerber[6]) und Pelouze[9]) gearbeitet worden; Jener hat eine Verbindung CaO. Cr_2O_3 auf trocknem Wege, dieser eine von der Formel 2 CaO. Cr_2O_3 auf nassem Wege dargestellt, indem er 2 oder mehr Mol. Chlorcalcium und 1 Mol. Chromalaun mit Ammoniak oder Kali versetzte (im letzteren Falle hat er den mitniedergerissenen Kalk mit Zuckerlösung entfernt). — Auf Grund der Erfahrungen, welche ich bei der Untersuchung der Verbindungen des Chromoxyds mit Baryt gemacht habe, untersuchte ich auch hier zunächst das Verhalten von Chromoxydlösungen gegen Kalkwasser und dann das Verhalten des Gemisches der Lösungen von Chromsalz und Chlorcalcium gegen Ammoniak und Kali.

[9]) Ann. Chim. Phys. [3] 33,9.

A. Niederschlag, den Chromalaun mit Kalkwasser bildet

Kalkwasser erzeugt in einer Auflösung von Chromhydroxyd einen Niederschlag, welcher sich im überschüssigen Kalkwasser nicht löst. — Behufs Feststellung der Natur dieses Niederschlages, wurden zu einer Anzahl ccm. Kalkwasser (dessen Gehalt 1,2260 gr. CaO im L. war) tropfenweise unter Umrühren so viel Chromlösung (6,5869 gr. Cr_2O_3 im L.) zufliessen gelassen, bis Phenolphtalëin keine alkalische Reaction mehr zeigte:

Vers.	Auf Kalkwasser verbr. Chromlösung;	Dies erg. CaO zu Cr_2O_3
I	72 ccm.	12,07 ccm.	3 Mol : 1
II	242,33 „	39,95 „	3 „ : 1

Das Kalkwasser verhält sich also gegen Chromalaunlösung, wie Barytwasser. Der entstehende Niederschlag ist keine Verbindung von Chromoxyd mit Kalk, sondern reines Chromhydroxyd.

B. Niederschläge, welche im Gemisch der Lösungen von Chromalaun und Chlorcalicum durch Ammoniak erzeugt werden.

Um zunächst einen Ueberblick über die Erscheinungen zu gewinnen, welche sich zeigen, wenn ein Gemisch der Lösungen von Chromalaun und Calciumchlorid mit Ammoniak versetzt wird, verfuhr ich, wie früher, bei den Baryum-Verbindungen. Es wurden Lösungen von Chromalaun und Chlorcalcium den verschiedenen Molecularverhältnissen nach zusammengemischt, zur Mischung Ammoniak zugesetzt und das Filtrat auf Calcium geprüft. — Um dem störenden Einfluss etwa niederfallenden Calciumsulfats vorzubeugen, wurde Chromalaunlösung in concentrirtem Zustande mit einer sehr concentrirten Chlorcalciumlösung in dem Verhältniss gemischt, das auf 1 Mol. Cr_2O_3 5 Mol. $BaCl_2$ (also mehr, als zur Ausfällung der Schwefelsäure notwendig sind) kamen. — Nachdem sich das Calciumsulfat

abgesetzt hatte, wurde es abfiltrirt und im Filtrate das Verhältniss von Cr_2O_3 zu $CaCl_2$ resp. CaO bestimmt. — Die Analyse ergab, dass diese Chromlösung (α) im L. 22,940 gr. Cr_2O_3 und 10,240 gr. CaO oder 1 Mol. Cr_2O_3 zu 1,2 Mol. CaO enthalten habe. Ausserdem benutzte ich eine gewöhnliche Chromalaunlösung (β), welche 6,6570 gr. Cr_2O_3 im L. enthielt, und eine concentrirte Chlorcalciumlösung von 105,625 gr. CaO im L.

Aus vielen Versuchen hat sich ergeben:

1) Ist Chromoxyd im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich zugleich mit dem Niederschlage eine rote Flüssigkeit, in welcher Chromoxyd und Kalk enthalten sind. Die rote Flüssigkeit bildet sich auch theilweise, aber erst nach einiger Zeit, wenn Kalk im Ueberschuss vorhanden ist, und zwar nur bis 16 CaO: 1 Cr_2O_3.

2) Die Bildung dieser roten Lösung wird erleichtert, wenn die Lösungen möglichst concentrirt, die Temperatur niedrig und ein Ueberschuss von Ammoniak angewendet wird.

3) Aus der rotvioletten Lösung scheidet sich mit der Zeit ein violetter Niederschlag aus, und zwar, um so schneller, je mehr man die Lösung nachher verdünnt, je höher die Temperatur ist, je weniger überschüssiges Ammoniak vorhanden, und je länger die Lösung der Luft ausgesetzt war. Die Ausscheidung der violetten Verbindung in fast luftdicht verschlossenem Gefässe erfolgte in ungefähr 2 Tagen.

4) Wendet man einen grossen Ueberschuss von Calciumchlorid an (mehr als 16 Mol. auf 1 Mol. Cr_2O_3) so sehen die Niederschläge hellgrün aus, während dieselben bei geringerem Calciumgehalt verschiedene Farbennuancen zeigen; die Filtrate sind alsdann farblos.

5) Wendet man auf 1 Mol. Cr_2O_3 1 Mol. CaO an, so ist das rosa gefärbte Filtrat, nachdem aus demselben durch schwaches Erwärmen sich ein Niederschlag ausgeschieden hat, wodurch es farblos wurde, frei von Kalk,

während schon bei 1,2 $CaCl_2$: Cr_2O_3 unter denselben Bedingungen Kalk im Filtrate nachweisbar war.

Es unterlag mithin keinem Zweifel, dass der entstandene Niederschlag auf 1 Mol. Cr_2O_3 1 Mol. CaO enthalte.

Nunmehr stellte ich ein Präparat im Verhältniss von 2 $CaCl_2$: 1 Cr_2O_3 dar und analysirte es, um zu ermitteln, ob die Verbindung auch in diesem Falle die Zusammensetzung CaO. Cr_2O_3 besitzt.

Präparat,*) aus einem Gmisch der Lösungen von Calciumchlorid, 2 Mol zu 1 Mol. Chromalaun durch Ammoniak dargestellt.

Es wurden 25 ccm Chromlösung (α), entsprechend 0,5685 gr. Cr_2O_3 mit 8 ccm Chlorcalciumlösung, entsprechend 0,845 gr. CaO in einem Kolben stark verdünnt. In diese Lösung wurde nur soviel Ammoniak, welches mit etwas Calciumchlorid versetzt war, um die Kohlensäure zu entfernen, filtrirt, bis eben ein Geruch nach Ammoniak wahrzunehmen war. Der grüne Niederschlag wurde durch Decantiren mit ausgekochtem, von Kohlensäure demnach freiem Wasser gewaschen, bis das Filtrat weder auf Chlor noch auf Calcium reagirte; er löste sich leicht in Salzsäure und auch in Salpetersäure. Die Analyse desselben ergab $CaCO_3$: 0,0680 gr. Cr_2O_3 : 0,0955 gr. oder 1,08 CaO zu 1 Mol. Cr_2O_3. — Daraus folgt, dass die Verbindung bei Anwendung eines Gemisches von 2 Mol. Calciumchlorid: 1 Mol. Chromalaun CaO. Cr_2O_3 ist.

Um nun festzustellen, ob bei grossem Ueberschuss von Calciumchlorid ein Niederschlag mit grösserem Kalkgehalt sich bildet (analog der im vorigen Capitel besprochenen Verbindung 2 BaO. Cr_2O_3) wurde eine Reihe von Präparaten nach der oben**) angegebenen Methode dargestellt,

*) Um dies Präparat darstellen zu können, musste man, auf Grund der vorhergemachten Wahrnehmungen, die Bildung der löslichen Verbindung möglichst vermeiden.

**) Siehe S. 23.

und zwar so, dass auf 1 Mol. Chromoxyd immer steigende Mengen von Chlorcalcium und zwar bei I) 20 Mol. II) 40 III) 60 Mol. CaO zur Anwendung gelangten.

			ergaben		oder
Chromlös. (α). u	$CaCl_2$-Lös.	Cr_2O_3	u. $CaCO_3$	Cr_2O_3 :	CaO
I 25 ccm.	160 ccm.	0,1677 gr.	0,1610 gr.	1 Mol. :	1,46
II 25 „	320 „	0,1010 „	0,1268 „	1 „ :	1,94
III 25 „	480 „	0,1160 „	0,1580 „	1 „ :	2,07

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass wenn ein grosser Ueberschuss von Calciumchlorid resp. Calciumhydroxyd angewendet wird, auch hier sich eine Verbindung bildet, welche auf 2 Mol. CaO 1 Mol. Cr_2O_3 enthält, eine Verbindung, welche vermuthlich auch Pelouze unter den Händen gehabt hat. —

C. Niederschläge, welche in einem Gemisch der Lösungen von Chromalaun und Calciumchlorid durch Kali erzeugt werden.

Die Versuche mit Kali wurden in derselben Weise und mit denselben Lösungen, wie die mit Ammoniak ausgeführt.

Eine ganze Reihe von Versuchen führten zu folgenden Schlüssen:

1) Die Lösungen von 1 Mol. Chlorcalcium und 1 oder mehr Mol. Chromalaun mit Kali versetzt, bilden eine Verbindung CaO. Cr_2O_3, die in Kali gelöst bleibt. — Aus dieser Lösung scheidet sich mit der Zeit ein Niederschlag aus, und zwar, um so schneller, je höher die Temperatur, je verdünnter die Lösung, je weniger überschüssiges Kali vorhanden ist.

2) Je grösser das Verhältniss des Kalkes zum Chromoxyd ist, desto weniger geht von der Verbindung in Lösung; es bildet sich vielmehr ein violetter, bei grösserem Ueberschuss von Calciumchlorid ein hellgrüner Niederschlag, welcher viel beigemengten Kalk enthält.

Ich habe diesen hellgrünen Niederschlag nach dem Vorgange von Pelouze untersucht und ihn mit Zuckerlösung behandelt, um den beigemengten Kalk zu entfernen; es ist mir jedoch nicht gelungen, die von Pelouze beschriebene Verbindung 2 CaO. Cr_2O_3 von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Vergleichen wir nunmehr das Verhalten von Chromlösungen zu Kalkverbindungen mit dem zu Baryumverbindungen, so ergiebt sich zunächst, dass Kalkwasser und Barytwasser sich ganz analog verhalten; in beiden Fällen entsteht ein Niederschlag, welcher lediglich aus Chromhydroxyd besteht. — Wendet man an Stelle der Hydroxyde Gemische von Calcium- resp. Baryumchlorid mit Kali oder Ammoniak an, so bilden sich in beiden Fällen Verbindungen von Chromoxyd mit Kalk resp. Baryt, welche teils als unlösliche Niederschläge ausfallen, teils in Lösung bleiben. Andrerseits zeigen sich jedoch auch bedeutende Unterschiede. Während nämlich bei Anwendung von überschüssigem Chlorbaryum in der Chromlösung durch Ammoniak kein Niederschlag, sondern eine violettrote Lösung erzeugt wird, bildet sich bei Anwendung von Chlorcalcium die rotviolette Lösung, wenn das Chromsalz im Ueberschuss vorhanden ist. — Desgleichen giebt die Lösung von 1 Mol. Chromalaun mit 1 Mol. Baryumchlorid durch Kali einen Niederschlag und ein farbloses Filtrat, während bei der Anwendung einer entsprechenden Menge Calciumchlorid nur eine grasgrüne Flüssigkeit entsteht.

IV. Verbindungen des Chromoxyds mit Magnesia.

Von den Verbindungen des Chromoxyds mit Magnesiumoxyd sind bis jetzt dargestellt:

a) auf trocknem Wege von Gerber[6]): MgO. Cr_2O_3,

2 MgO. Cr_2O_3, b) auf nassem Wege: 2 Cr_2O_3. MgO, Cr_2O_3. MgO, Cr_2O_3. 2 MgO.

Die 3 letzteren sind von W. R. Nicols[10]) dargestellt worden, und zwar auf folgende Weise. — Nach Aequivalenten gemischte Mengen von Chromalaun und Magnesiumsulfat wurden aufgelöst und mit Ammoniumchlorid versetzt; die Mischung wurde alsdann mit Ammoniak in kleinem Ueberschuss behandelt. Im Filtrate des durch Ammoniak gefällten Niederschlages wurde die überschüssige Magnesia bestimmt. In den meisten Fällen war keine Magnesia im Filtrate (α). Der Niederschlag wurde in siedender verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt und mit einem Ueberschuss von kaltem Natron versetzt. Der durch Natron erzeugte Niederschlag wurde so schnell als möglich filtrirt, da sich sonst Chromoxyd ausgeschieden hätte. Endlich wurde der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht u. gewogen. — Das Filtrat (β) wurde zu Kochen erhitzt, um Ueberschüssiges Chrom zu bestimmen. Zum Zwecke der Analyse wurde der Niederschlag 2 Mal mit Soda und Salpeter geschmolzen (1 Mal genügte nicht zur vollständigen Oxydation des Chromoxyds) und die Schmelze mit Wasser ausgelaugt. Hierbei ging die Chromsäure in Lösung, die als Bleichromat, während das zurükgebliebene Magnesiumcarbonat in Salzsäure gelöst und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt wurde. — Auf diese Weise ergaben 2 Mol. Chromalaun und 1 Mol. Magnesiumsulfat eine Verbindung von der Zusammensetzung 2 Cr_2O_3 MgO., 1 Chromalaun und 1 Magnesiumsulfat — MgO. Cr_2O_3, 2 Magnesiumsulfat und 1 Chromalaun — 2 MgO. Cr_2O_3. — Die Analogie dieser Magnesiumchromite mit den von mir gefundenen Baryum- und Calcium-Chromiten und die Genauigkeit und Sorgfältigkeit, mit der die Analysen ausgeführt worden sind, liess keinen Zweifel übrig, dass Nichols Verbindungen von der oben

[10]) Sill. Am. J. [2] XLVII,16 und Zeitschrift Chem. 1869, 187.

angegebenen Zusammensetzung unter den Händen gehabt hat. — Auf Grund der Erfahrungen, welche ich bei der Untersuchung der Baryum- und Calcium-Verbindungen gemacht habe, nahm ich das Studium der Magnesiumchromite wieder auf, weil mir vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass hier die Verhältnisse doch nicht so klar und die Bedingungen noch zu ermitteln waren, unter welchen sich die eine oder die andere Verbindung bildet. — Zu diesem Zwecke stellte ich eine Versuchsreihe an, indem zuerst ein Gemisch der Lösungen von Chromalaun und Magnesiumchlorid in verschiedenen Molekular-Verhältnissen, einerseits mit Kali, andrerseits mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt wurde.

A. Niederschläge, welche in einem Gemisch der violetten Lösung des Chromalauns, Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid durch Ammoniak erzeugt werden.

Um die hierbei eintretenden Erscheinungen zu studiren, wurden 3 Lösungen dargestellt, und zwar:

1) eine violette Lösung von Chromalaun, welche 6,6154 gr. Cr_2O_3 im L. enthielt, — 2) eine von Magnesiumchlorid, deren Gehalt an MgO zu 31,24 gr. im L. bestimmt war und 3) eine Lösung von 200 gr. Ammoniumchlorid im L.

Diese Lösungen wurden in wechselnden Molecular-Mengen gemischt, zu der Mischung wurde Ammoniak zugesetzt und das Filtrat auf Magnesia geprüft. — Um nun sicher zu sein, dass aus einem Gemisch der Lösungen von Magnesisumchlorid und Ammoniumchlorid durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak (dem Volumen nach 2 Mal so viel, wie die Volumina von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid zusammen) keine Magnesia mitniederfällt, wurde durch Versuch festgestellt, dass hierzu (von den angewandten Lösungen) 2 ccm Chlorammonium auf 1 ccm Magnesiumchlorid genügen.

Aus verschiedenen Versuchen hat sich ergeben:

1) Wenn auf 1 Mol. MgO mehr als 1 Mol. Cr_2O_3 vorhanden ist, so entsteht neben einem blaugrünen Niederschlag eine rotviolette Lösung.

2) 1 Mol. Chromalaun und 1 Mol. Magnesiumchlorid geben mit Ammoniak eine Verbindung $MgO.Cr_2O_3$, da man im Filtrate derselben weder Magnesia noch Chromoxyd findet. Die Bildung des $MgO.Cr_2O_3$ ist jedoch auch von der Menge Ammoniak abhängig. Setzt man nämlich zu einem Gemisch der Lösungen von Chromalaun, Magnesiumchlorid und Chlorammonium wenig Ammoniak hinzu, so findet man sogar bei 4 Cr_2O_3: 1 MgO noch Magnesia im Filtrate, und alle Niederschläge sind gleichmässig gefärbt (wahrscheinlich durch das niederfallende Chromoxyd); setzt man dagegen zu dem genannten Gemisch viel Ammoniak hinzu, so reagirt das Filtrat auf Magnesia erst bei Anwendung von 1,5 Mol. MgO: 1 Mol. Cr_2O_3.

3) Die Farbe des Niederschlages ändert sich mit dem steigenden Verhältnis von Magnesiumchlorid zu Chromalaun, und zwar bei 1 Mol. Cr_2O_3 : 1 Mol. $MgCl_2$ sieht der Niederschlag graugrün, bei mehr $MgCl_2$ — heller, bei 32 $MgCl_2$ — hellgraugrün, bei 64 Mol. $MgCl_2$ — blauviolett, bei 96 Mol. $MgCl_2$ — blauviolett aus. — Da die Filtrate von 1,5 und 2 Mol. MgO zu 1 Mol. Cr_2O_3 auf Magnesiumchlorid reagirten und die Niederschläge von 2 Mol. $MgCl_2$: 1 Cr_2O_3 an immer heller wurden und von 64 Mol. $MgCl_2$: 1 Cr_2O_3 an blauviolett aussahen, so wurde eine ganze Reihe von Präparaten mit einer und derselben Menge Chromalaun (in violetter Lösung) und mit immer steigenden Menge Magnesiumchlorid folgendermassen dargestellt.

Die Lösung von Magnesiumchlorid wurde in einer Flasche mit so viel Chlorammonium zusammengebracht, dass ein Theil der Lösung mit dem zweifachen Volumen Ammoniak gemischt, keinen Niederschlag von Magnesia gab. — Hierzu wurde soviel Chromalaunlösung (violette)

hinzugesetzt, dass auf 1 Mol. MgO 1 oder mehr Mol. Cr_2O_3 kamen, und nachdem die Flüssigkeiten gut durchgemischt waren, wurden sie unter Umrühren mit viel Ammoniak versetzt. — Die Niederschläge, welche sich gewöhnlich gut absetzten, wurden 2 bis 3 mal mit kaltem Wasser decantirt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrnehmbar war, und auf ein Filter gebracht; darauf mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Magnesium, dann mit heissem Wasser, bis es nicht mehr auf Chlor und Schwefelsäure reagirte. Der noch feuchte Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung zu 150 ccm. verdünnt und in 50 ccm. die Magnesia, in anderen 50 ccm. das Chromoxyd bestimmt. – Hieraus wurde alsdann das Verhältniss von Magnesia zu Chromoxyd bestimmt.

Vers.	Chromalaun	u. $MgCl_2$	ergaben $Mg_2P_2O_7$	u. Cr_2O_3	oder MgO zu Cr_2O_3
I	1 Mol.	1,1 Mol.	0,1196 gr.	0,1560 gr.	1,05 : 1 Mol.
II*)	1 „	4 „	0,0409 „	0,2240 „	1 : 4 „
III	1 „	8 „	0,0450 „	0,1850 „	1 : 3 „
IV	1 „	16 „	0,1366 „	0,2015 „	1 : 1,2 „
V	1 „	32 „	0,1490 „	0,1908 „	1,01 : 1 „
VI	1 „	64 „	0,1673 „	0,1206 „	1,9 : 1 „
VII	1 „	96 „	0,2636 „	0,1754 „	2,05 : 1 „

Mithin bildet sich bei Anwendung gleicher Mol Chromalaun und Magnesiumchlorid durch Ammoniak eine Verbindung von der Zusammensetzung $MgO.\ Cr_2O_3$. — Wendet

*) Anmerkung: Als ich diese Substanz von II zu trocknen versuchte, beobachtete ich, dass dieselbe bei 100°C ihre Farbe behält, dagegen sich bei 116° in eine tiefbraune Masse verwandelte. Mit dieser Farbenänderung war auch die Substanz, welche vorher in Säuren leicht löslich war, in denselben schwer löslich geworden. Die Ursache dieser Erscheinung ist in dem Umstande zu suchen, dass das Chromoxyd bei Gegenwart von Magnesia (oder Baryt) sich schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur zu Chromsäure exidirt.

man mehr Magnesiumchlorid an, so enthält der Niederschlag auffallenderweise mehr Chromoxyd als Magnesia und erst bei grossem Ueberschuss von Magnesiumchlorid (32 Mol. : 1 Cr_2O_3) bildet sich wieder die Verbindung MgO. Cr_2O_3; ausserdem entsteht noch eine blauviolette Verbindung 2 MgO. Cr_2O_3, wenn ein Gemisch von 64 Mol. Magnesiumchlorid an und 1 Mol. Chromalaun bei Gegenwart von Chlorammonium durch Ammoniak gefällt wird. —

Das Chromoxyd verbindet sich demnach ebenso wie Baryt und Kalk mit Magnesia in zwei Verhältnissen, 1 Cr_2O_3 : 1 MgO und 1 Cr_2O_3 : 2 MgO. — Auffallend ist jedoch die Erscheinung, dass die Verbindung MgO. Cr_2O_3 sich bildet, wenn gleiche Mol. Magnesiumchlorid und Chromalaun bei Gegenwart von Ammoniumchlorid durch Ammoniak gefällt werden, dass dagegen bei Anwendung von mehr Magnesiumchlorid ein Niederschlag entsteht, der weniger Magnesia enthält. — Es kann dies wohl nur darin seinen Grund haben, dass die Gegenwart grösserer Mengen von Ammoniumchlorid zersetzend auf den Niederschlag einwirkt und die Entziehung von Magnesia veranlasst. — In der That ist, wenn die dargestellte Verbindung MgO. Cr_2O_3 mit sehr viel Chlorammoniumlösung geschüttelt wird, im Filtrate eine grössere Menge Magnesia nachweisbar, eine Erscheinung, die vermutlich auf der Bildung von Doppelsalzen von Magnesiumchlorid und Salmiak beruht. —

Die so von mir beobachteten Erscheinungen und Verbindungen lassen sich nicht gut in Einklang bringen mit den Thatsachen, welche Nichols veröffentlicht hat. — Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, diesen Widerspruch aufzuklären, ist es mir gelungen nachzuweisen, dass der Unterschied in den Resultaten darauf zurückzuführen ist, dass Nichols nicht mit der violetten Lösung des Chromalauns, sondern mit der grünen gearbeitet habe.

Als nämlich das Präparat aus dem Gemisch der Lösungen von 1 Mol. Chromalaun 16 Magnesiumchlorid mit Ammoniak noch einmal dargestellt wurde, fiel wider Er-

warten, statt eines hellgrünen, ein blauvioletter Niederschlag nieder, während solcher erst bei Anwendung von 64 Mol. $MgCl_2$ auf 1 Mol. Chromalaun sonst entstand. Da nun das Präparat unter denselben Bedingungen wie früher dargestellt wurde, so konnte der Grund für die Veränderung der Farbe des Niederschlages nur in den Lösungen selbst gesucht werden. – Und wirklich hatte sich die von mir benutzte Chromalaunlösung verändert, die früher violette Farbe derselben war durch etwa dreimonatliches Stehen in einem gut verschlossenen Gefässe, in einem Raume, wo die Temperatur 25° nicht überstieg, in eine grüne verwandelt.

Die nun auf diese Weise entstandene grüne Farbe wollen wir zum Unterschied von der durch Erhitzen der Chromalaunlösung erhaltenen Chromgrün nennen. — Diese chromgrüne Lösung des Chromalauns wird, wie die violette, durch Erhitzen grasgrün und mit Salpetersäure erhitzt und abgekühlt blau.

Um nun festzustellen, ob die chromgrüne Modification des Chromalauns ein anderes chemisches Verhalten gegen Magnesiumsalze, als die violette Lösung zeigt, wurde mit ihr dieselbe Versuchsreihe wie mit jener angestellt.

B. Niederschläge, welche in einem Gemisch der chromgrünen Lösung des Chromalauns, Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid durch Ammoniak erzeugt werden.

Es wurden wieder, wie früher, die Lösungen von Chromalaun, Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid in wechselnden Verhältnissen gemischt, um die auf Zusatz von Ammoniak eintretenden Erscheinungen zu beobachten.

Aus vielen Versuchen hat sich ergeben:

1) Nimmt man auf 1 Mol. Magnesiumchlorid 1 oder mehr Mol. Chromalaun (in chromgrüner Lösung) so bildet sich neben einem blauvioletten Niederschlag eine violette Lösung, welche Magnesium und Chrom enthält.

2) Bei 2 $MgCl_2$: 1 Chromalaun (in chromgrüner

Lösung) bildet sich eine Verbindung 2 MgO. Cr_2O_3, da im Filtrate derselben weder Magnesium noch Chrom nachzuweisen war.

3) Derselbe Niederschlag bildet sich auch, wenn mehr als 2 Mol. $MgCl_2$ angewendet werden. Es wurde dies dadurch bestätigt, dass 2 Präparate mit grösseren Mengen Magnesiumchlorid nach früheren Methoden dargestellt*) und analysirt wurden.

Vers.		ergaben		
Chromalaun, $MgCl_2$;		$Mg_2P_2O_7$ und Cr_2O_3	oder MgO zu	Cr_2O_3
I. 1 Mol.	20 Mol.	0,2366 gr.	0,1705 gr.	1,90 Mol. : 1 Mol.
II. 1 „	96 „	0,2294 „	0,2020 „	2,03 „ : 1 „

Die mit der chromgrünen Lösung des Chromalauns angestellten Versuche führten daher zu Resultaten, welche übereinstimmen mit denen, welche von Nichols erhalten worden sind — Letzterer erhielt, als er ein Gemisch von 1 Mol. Chromalaun und 2 Mol. Magnesiumsalfat mit Ammoniak versetzte, einen blauvioletten Niederschlag von der Zusammensetzung 2 MgO. Cr_2O_3. Da derselbe Niederschlag auch entsteht, wenn (wie ich bereits gezeigt habe) mehr als 2 Mol. Magnesiumchlorid angewendet werden, so ist damit dessen chemische Individualität entschieden. — Dagegen erhielt Nichols bei Anwendung von 1 Mol Chromalaun auf 1 Mol. Magnesiumsulfat einen Niederschlag von der Zusammensetzung MgO. Cr_2O_3, und bei Anwendung von 2 Mol. Chromalaun auf 1 Mol. Magnesiumsulfat eine solche von der Zusammensetzung 2 Cr_2O_3. MgO. — Meine Versuche zeigten, dass in diesen Fällen, auch wenn mehr Chromoxyd als 2 Mol zur Anwendung gelangen, der Nieder-

*) Die blauvioletten Niederschläge welche sich schlecht absetzen, weil sie schleimig sind, wurden zuvor ausgepresst und dann erst gewaschen und analysirt.

schlag neben dem Chromoxyd die ganze Menge der angewandten Magnesia enthält, so dass dem Niederschlage um so mehr Chromoxyd beigemengt ist, je grösser die Menge des angewandten Chromalauns war; es lässt sich daher nicht mit Bestimmtheit sagen, ob die von Nichols erhaltenen Verbindungen $MgO. Cr_2O_3$ und $MgO. 2 Cr_2O_3$ als solche oder als Gemenge der Verbindung $2 MgO. Cr_2O_3$ mit Chromhydroxyd aufzufassen sind.

Immerhin ist es von Interesse, dass die verschiedenen Modificationen der Lösungen des Chromalauns gegen Magnesiumsalze (wahrscheinlich auch gegen andere Salze) ein verschiedenes Verhalten zeigen.

C. Niederschläge, welche in einem Gemisch der violetten Lösung des Chromalauns und Magnesiumchlorid durch Kali erzeugt werden.

Aus verschiedenen Versuchen geht hervor:

1) 1 Mol. Magnesiumchlorid und 1 oder mehr Mol. Chromalaun geben in Lösung mit Kali versetzt, eine in Kali lösliche Verbindung.

2) Die lösliche Verbindung hat, wie anzunehmen ist, die Zusammensetzung $MgO. Cr_2O_3$, weil gerade bei dem Verhältniss von 1 Mol. $MgCl_2$: 1 Mol. Chromalaun, eine vollständige Lösung entsteht.

3) Die lösliche Verbindung ist im Ueberschuss von Kali löslich, bleibt aber in derselben Menge Kali gelöst, wenn überschüssiger Chromalaun vorhanden ist. Die grüne Lösung in Kali zersetzt sich mit der Zeit, und zwar um so schneller, je weniger überschüssiges Kali vorhanden, je höher die Temperatur und je verdünnter die Lösung ist.

4) Ist Magnesia im Ueberschuss (schon bei 2 Mol. Magnesiumchlorid : 1 Chromalaun) so bildet sich ein hellgrüner, dagegen ein hellvioletter Niederschlag, wenn ein sehr grosser Ueberschuss (64 Mol.) von Magnesiumchlorid vorhanden ist.

Diese Niederschläge sind zwar noch analysirt worden, aber nach den Erfahrungen, welche ich bei der Untersuchung der durch Ammoniak erhaltenen Niederschläge gemacht habe, ist wohl anzunehmen, dass sich auch hier 2 Reihen von Verbindungen, nämlich $MgO.Cr_2O_3$ und $2\,MgO.Cr_2O_3$ bilden.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde von mir während des W.-S. 1891/92 und S.-S. 92 im Laboratorium des Herrn Dr. Julius Philipp in Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. J. Philipp für die freundliche Anregung zur Behandlung dieses Themas sowie das Interesse, das er meinen Untersuchungen in reichem Maasse hat zu Theil werden lassen, meinen aufrichtigsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Trennung der organischen Chemie von der anorganischen lässt sich nur aus didactischen Gründen rechtfertigen.

II.

Die Isomorphie ist kein Hilfsmittel zur Atomgewichtsbestimmung.

III.

Dem electrolytischen Verfahren in der Zuckerindustrie gehört die Zukunft.

Vita.

Natus sum Moses Kreps patre Lasare, matre Dvora e gente Pipus die III Mart a. MDCCCLXVII in urbe Kertsch. Parentes meos praematura morte mihi ereptos esse valde doleo. Fidem profiteor mosaicam. Primis litterarum elementis imbutus anno MDCCCLXXIX in gymnasium, quod vocatur Alexandri, Kertschii receptus, a. MDCCCLXXXVIII testimonium maturitatis adeptus sum. Eodem anno polytechnicum Charlottenburgense adii, deinde a. MDCCCXCI civibus academicis universitatis almae litterariae Berolinensis adscriptus, cum chemiae studiis, tum historiae naturali me dedi. Docuerunt me viri illustrissimi: Biedermann, Dilthey, Ewald, Ebbinghaus, E. du Bois - Reymond, Giz'ycki, Gabriel, Hartmann, Koch, Liebermann, Mendel, Paalzow, Philipp, Rüdorf, Schwendener, Tiemann, de Treitschke, Will, Wittmack, Witt, Wichelhaus, Döring.

Exercitationibus et laboriis chemicis et phisicis virorum praeclarissimorum Kühn, Paalzow, Philipp, Rüdorf, Scheibler, interfui.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas gratiamque habebo.